

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2758244号

(45)発行日 平成10年(1998) 5月28日

(24)登録日 平成10年(1998) 3月13日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>

H 0 1 J 1/26  
1/14

識別記号

F I

H 0 1 J 1/26  
1/14

B  
A

請求項の数4(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平2-56855  
(22)出願日 平成2年(1990) 3月7日  
(65)公開番号 特開平3-257735  
(43)公開日 平成3年(1991)11月18日  
審査請求日 平成5年(1993) 6月17日  
審判番号 平8-16073  
審判請求日 平成8年(1996) 9月26日

(73)特許権者 999999999  
三菱電機株式会社  
東京都千代田区丸の内2丁目2番3号  
(72)発明者 斎藤 正人  
神奈川県鎌倉市大船2丁目14番40号 三  
菱電機株式会社生活システム研究所内  
(72)発明者 鈴木 量  
神奈川県鎌倉市大船2丁目14番40号 三  
菱電機株式会社生活システム研究所内  
(74)代理人 弁理士 宮田 金雄 (外3名)

合議体  
審判長 岡田 幸夫  
審判官 江藤 保子  
審判官 大里 一幸

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電子管用陰極

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】主成分がニッケルからなり、少なくとも一種の還元剤を含有してなる基体と、  
該基体上に設けられ、且つ少なくともその一部が前記基体中に拡散された金属層であって、前記還元剤の少なくとも一種よりも還元性が同等かまたは小さく、かつニッケルよりも還元性が高い、タングステン、モリブデン、タンタルのうち少なくとも一種以上の金属を主成分とする金属層と、  
該金属層上に被着形成され、少なくともバリウムを含むアルカリ土類金属の酸化物と0.01~25重量%の希土類金属酸化物とを含有してなる電子放射物質層とを備えたことを特徴とする電子管用陰極。

【請求項2】主成分がニッケルからなり、少なくとも一種の還元剤を含有してなる基体と、

2  
該基体上に設けられ、且つ少なくともその一部が前記基体中に拡散された金属層であって、前記還元剤の少なくとも一種よりも還元性が同等かまたは小さく、かつニッケルよりも還元性が高い、タングステン、モリブデン、タンタル、クロム、シリコンおよびマグネシウムの群から選ばれた少なくとも一種以上の金属とニッケルとの合金からなる金属層と、  
該金属層上に被着形成され、少なくともバリウムを含むアルカリ土類金属の酸化物と0.01~25重量%の希土類金属酸化物とを含有してなる電子放射物質層とを備えたことを特徴とする電子管用陰極。

10 【請求項3】金属層が2.0μm以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の電子管用陰極。

【請求項4】希土類酸化物が酸化スカンジウムおよび酸化イットリウムの少なくとも一方であることを特徴とす

る請求項1または2に記載の電子管用陰極。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

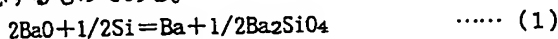
この発明はテレビ用ブラウン管などに用いられる電子管用陰極の改良に関するものである。

【従来の技術】

第3図は、例えば特公昭64-5417号公報に開示されているような、テレビ用ブラウン管や撮像管に用いられている電子管用陰極を示すものであり、図において(1)はシリコン(Si)、マグネシウム(Mg)などの還元性元素を微量含む、主成分がニッケルからなる基体、(2)はニクロムなどで構成された陰極スリーブ、(5)はこの基体(1)の上面に被着され、少なくともバリウムを含み、他にストロンチウムあるいは/及びカルシウムを含むアルカリ土類金属酸化物(11)を主成分とし、0.1~20重量%の酸化スカンジウムなどの希土類金属酸化物(12)を含んだ電子放射物質層、(3)は上記基体(1)内に配設されたヒータで、加熱により上記電子放射物質層(5)から熱電子を放出させるものである。

次に、このように構成された電子管用陰極において、基体(1)への電子放射物質層(5)の被着方法について説明すると、まずバリウム、ストロンチウム、カルシウムの三元炭素塩と所定量の酸化スカンジウムをバインダー及び溶剤とともに混合して、懸濁液を作成する。この懸濁液を基体(1)上にスプレイ法により約800μmの厚みで塗布し、その後、ブラウン管の真空排気工程中にヒータ(3)によって加熱する。この時、アルカリ土類金属の炭酸塩はアルカリ土類金属酸化物に変わる。その後、アルカリ土類金属酸化物の一部を還元して半導体的性質を有するように活性化を行なうことにより、基体(1)上にアルカリ土類金属酸化物(11)と希土類金属酸化物(12)との混合物からなる電子放射物質層(5)を被着せしめているものである。

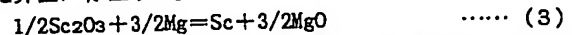
この活性化工程において、アルカリ土類金属酸化物の一部は次の様に反応しているものである。つまり基体(1)中に含有されたシリコン、マグネシウム等の還元性元素は拡散によりアルカリ土類金属酸化物(11)と基体(1)の界面に移動して、アルカリ土類金属酸化物と反応する。例えば、アルカリ土類金属化合物として酸化バリウム(BaO)であれば次式(1)、(2)の様に反応するものである。



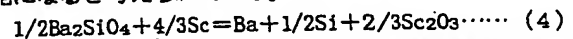
これらの反応の結果、基体(1)上に被着形成されたアルカリ土類金属酸化物(11)の一部が還元されて、酸素欠乏型の半導体となり、電子放射が容易になる。電子放射物質層に希土類金属酸化物が含まれない場合で、陰極温度700~800℃の動作温度で0.5~0.8A/cm<sup>2</sup>の電流密度動作が可能であり、電子放射物質層中に希土類酸化物が含まれた場合で、1.32~2.64A/cm<sup>2</sup>の電流密度動作が

可能になる。

一般に酸化物陰極の電子放射能力は酸化物中の過剰Baの存在量に依存するので、希土類金属酸化物が含まれない場合には高電流動作に必要な十分の過剰Baの供給が得られず、動作可能な電流密度が小さい。すなわち、上記した反応時に生成される副生成物であって中間層と呼ばれる酸化マグネシウム(MgO)やバリウムシリケート(Ba<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)が基体(1)のニッケルの結晶粒界や基体(1)と電子放射物質層15との界面に集中的に形成されるため、上式(1)および(2)の反応がこれら中間層中のマグネシウムおよびシリコンの拡散速度に律速され、過剰Baの供給が不足するためである。電子放射物質層中に希土類金属酸化物が含まれる場合は、酸化スカンジウム(Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を例にとり説明すると、陰極動作時の基体(1)と電子放射物質層(5)との界面では基体(1)中を拡散移動してきた還元剤の一部と酸化スカンジウム(Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)が次の(3)式の様に反応して少量の金属状のスカンジウムが生成され、金属状のスカンジウムの一部は基体(1)のニッケル中に固溶し、一部は上記界面に存在する。



(3)式の様に反応して形成された金属状のスカンジウムは基体(1)上あるいは基体(1)のニッケルの粒界に形成された上記中間層を次の(4)式の様に分解する作用を有するので、過剰Baの供給が改善され、希土類金属化合物が含まれない場合よりも高電流密度動作が可能になると考えられている。



また、特開昭62-91358号公報には機械的強度を増大するW、Moなどの高融点金属とMg、Al、Si、Zrなどの還元剤とを含有するNi合金からなる基体上で、電子放射物質層が被着される面にNi-W、Ni-Moなどの合金層をコーティングする直熱型の陰極技術が開示されている。

【発明が解決しようとする課題】

この様に構成された電子管用陰極においては、希土類金属酸化物が過剰Baの供給を改善するものの、過剰Baの供給速度は基体のニッケル中の還元剤の拡散速度に律速され、2A/cm<sup>2</sup>以上の高電流密度動作での寿命特性は著しく低くなるという課題を有していた。

また、後者に示したものにおいては、基体自身に電流を流しその発熱を利用して電子放射物質層から熱電子を放射させる直熱型陰極固有の問題点である基体の熱変形を、Ni-W、Ni-Moなどの合金層を基体上にコーティングすることにより、改善するものであり、高電流密度動作を可能にすることができなかった。

【課題を解決するための手段】

この発明は、上記の問題を解決するためになされたもので、電子管用陰極において、主成分がニッケルから、少なくとも一種の還元剤を含有してなる基体と、該基体上に設けられ、且つ少なくともその一部が前記基体中に

拡散された金属層であって、前記還元剤の少なくとも一種よりも還元性が同等かまたは小さく、かつニッケルよりも還元性大きい、タングステン、モリブデン、タンタルのうち少なくとも一種以上の金属を主成分とする金属層と、該金属層上に被着形成され、少なくともバリウムを含むアルカリ土類金属の酸化物と0.01~25重量%の希土類金属酸化物とを含有してなる電子放射物質層とを備えたものである。

また、主成分がニッケルからなり、少なくとも一種の還元剤を含有してなる基体と、該基体上に設けられ、且つ少なくともその一部が前記基体中に拡散された金属層であって、前記還元剤の少なくとも一種よりも還元性が同等かまたは小さく、かつニッケルよりも還元性大きい、タングステン、モリブデン、タンタル、クロム、シリコンおよびマグネシウムの群から選ばれた少なくとも一種以上の金属とニッケルとの合金からなる金属層と、該金属層上に被着形成され、少なくともバリウムを含むアルカリ土類金属の酸化物と0.01~25重量%の希土類金属酸化物とを含有してなる電子放射物質層とを備えたものである。

さらに、金属層が2.0μm以下であること、希土類酸化物が酸化スカンジウムおよび酸化イットリウムの少なくとも一方であることを規定するものである。

#### 【作用】

この発明においては、基体中の還元剤に加え、基体上に形成された金属層が過剰Baの供給に寄与するとともに、界面でこの金属層が安定して中間層の分解効果を有する希土類金属の生成にも寄与するので、特に2A/cm<sup>2</sup>以上の高電流密度動作での寿命特性が著しく向上するものである。

#### 【発明の実施例】

以下にこの発明の一実施例を第1図に基づいて説明する。図において、(13)は基体(1)の上面に構成された例えばW、Mo、Taなどの少なくとも一種の金属層、

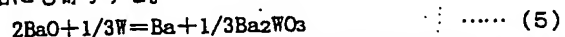
(5)はこの金属層(13)上に被着され、少なくともバリウムを含み、他にストロンチウムあるいは/及びカルシウムを含むアルカリ土類金属酸化物(11)を主成分とし、0.01~25重量%の酸化スカンジウム、酸化イットリウムなどの希土類金属酸化物(12)を含む電子放射物質層である。

次に、この様に構成された電子管用陰極において、基体(1)への金属層(13)の形成方法について説明すると、まず少量のSi、Mgを含有するNi基体(1)を陰極スリーブ(2)に溶接した後、この陰極基体部を例えば電子ビーム蒸着装置内に配設し、10<sup>-5</sup>~10<sup>-8</sup>Torr程度の真空雰囲気中でWを電子ビームで加熱蒸着するものである。その後、この陰極基体部を例えば水素雰囲気中で800~1100℃で加熱処理をするが、これは上記金属層(13)内部あるいは表面に残存する酸素などの不純物を除去し、またこの金属層(13)を焼結あるいは再結晶化あるいは

基体(1)中への拡散をさせるためである。この様な方法で金属層(13)が形成された陰極基体部上に従来と同様に電子放射物質層(5)を被着形成するものである。

第2図はこの様な方法で作成した本発明を実施してなる電子管用陰極を通常のテレビジョン装置用ブラウン管に装着し、通常の排気工程をへて完成したブラウン管を電流密度2A/cm<sup>2</sup>の条件で動作させた時の寿命特性を、従来例と比較して示したものである。ここで、金属層(13)としては膜厚0.2μmのW膜を形成し、水素雰囲気中で1000℃で加熱処理を施した。なお、電子放射物質層(5)としては、比較のため実施例および従来例ともに、7重量%の酸化スカンジウムを含むアルカリ土類金属酸化物(11)を用いた。この第2図から明らかなように、本実施の形態のものは従来例のものに比べ寿命中のエミッション劣化が著しく少ないことがわかる。

この様に、この発明を実施してなる電子管用陰極の優れた特性の原因は以下の様に考えられる。即ち、この発明の金属層(13)は膜厚の薄い層として形成されているので、動作時において金属層(13)は基体(1)のNiの結晶粒上または結晶粒内に分布し、このNiの結晶粒界は基体(1)上面で電子放射物質層(5)側に露出しているもので、基体(1)中の還元剤は金属層(13)の影響を受けず前述の反応式(1)、(2)に基づき過剰Baを供給する。それに加えて、金属層(13)であるWは次式(5)の様に、電子放射物質層(5)の還元による過剰Baの供給にも寄与する。



さらに、Wは基体(1)の還元剤であるSi、Mgよりも還元性が小さいが、基体(1)のNi粒子上または粒子内に分布しているので、電子放射物質層(5)内の酸化スカンジウムとの反応が比較的容易に起こり、中間層分解の効果を有するScの生成にも寄与する。

上記実施例においては、金属層(13)がWである場合を例にとり説明したが、金属層(13)は基体(1)中の還元剤の少なくとも一つの還元剤よりも還元性が同等または小さく、Niより還元性大きいことが望ましい。その理由は、金属層(13)の還元性がNiよりも小さいと過剰Baの供給効果が少なく、基体(1)中の還元剤の還元性より大きいと過剰Baの主たる供給反応は金属層(13)と電子放射物質層(5)との界面で起こり、基体(1)中の還元剤の過剰Ba供給効果が小さくなり、上述した酸化スカンジウムの中間層分解効果の特性への寄与が小さくなるからである。

上記金属層(13)としては基体(1)中の還元剤の構成に依存するが、W、Mo、Taなどの少なくとも一種の金属を選択すれば良い。また、上記金属層(13)は基体

(1)中の還元剤の少なくとも一つの還元剤よりも還元性が同等または小さくNiより還元性大きい金属、例えばW、Mo、Taに、Niの還元性以下の金属、例えばNiを加えた合金層で構成しても良い。

また、上記金属層 (13) の厚みが $2.0\mu\text{m}$ 以下であることが望ましく、特に $0.8\mu\text{m}$ 以下であると高電流密度動作での寿命特性向上が著しい。これは、金属層 (13) の厚みが $2.0\mu\text{m}$ 以上では基体 1 中の還元元素の電子放射物質層 5 への拡散がこの金属層 (13) によって律速され、還元元素によるBe供給が不足するためである。

金属層 (13) の形成された基体 1 は真空中または還元雰囲気中で最高温度が $800\sim 1100^\circ\text{C}$ で加熱処理を施すが、この加熱処理により、金属層 (13) を主に基体

(1) のNi粒子上または粒子内に分布するように制御することが可能になり、基体 (1) 中の還元元素の電子放射物質層 (5) への拡散が適正に維持できる。

この発明を実施してなる電子管用陰極はテレビ用ブラウン管や撮像管に適用可能であるが、投射型テレビあるいは大型テレビなどのブラウン管に適用して高電流で動作することにより、高輝度化が実現できる。特にハイビジョンテレビ用ブラウン管の高輝度化に有効である。また、ディスプレイモニタ用ブラウン管に高電流密度で適用すること、即ち電流取出し面積を従来より小さくして適用することにより、従来よりも高精細のブラウン管が実現できる。

#### 【発明の効果】

この発明は以上述べた様に、電子管用陰極において、主成分がニッケルからなり、少なくとも一種の還元剤を含有してなる基体と、該基体上に設けられ、且つ少なくともその一部が前記基体中に拡散された金属層であって、前記還元剤の少なくとも一種よりも還元性が同等かまたは小さく、かつニッケルよりも還元性が大きい、タングステン、モリブデン、タンタルのうち少なくとも一種以上の金属を主成分とする金属層と、該金属層上に被着形成され、少なくともバリウムを含むアルカリ土類金属の酸化物と $0.01\sim 25$ 重量%の希土類金属酸化物とを含有

有してなる電子放射物質層とを備え、また、主成分がニッケルからなり、少なくとも一種の還元剤を含有してなる基体と、該基体上に設けられ、且つ少なくともその一部が前記基体中に拡散された金属層であって、前記還元剤の少なくとも一種よりも還元性が同等かまたは小さく、かつニッケルよりも還元性が大きい、タングステン、モリブデン、タンタル、クロム、シリコンおよびマグネシウムの群から選ばれた少なくとも一種以上の金属とニッケルとの合金からなる金属層と、該金属層上に被着形成され、少なくともバリウムを含むアルカリ土類金属の酸化物と $0.01\sim 25$ 重量%の希土類金属酸化物とを含有してなる電子放射物質層とを備え、さらに、金属層が $2.0\mu\text{m}$ 以下であること、希土類酸化物が酸化スカンジウムおよび酸化イットリウムの少なくとも一方であることを規定したので、基体中の還元剤に加え、基体中に拡散された金属層が過剰Baの供給に寄与するとともに、界面でこの金属層が安定して中間層の分解効果を有する希土類金属の生成にも寄与するように作用する。これにより、従来の酸化物陰極では適用困難であった $2\text{A}/\text{cm}^2$ 以上の高電流密度動作が可能な電子管用陰極を提供できるようになり、従来では困難であった高輝度、高精細のブラウン管を実現するという効果を有する。

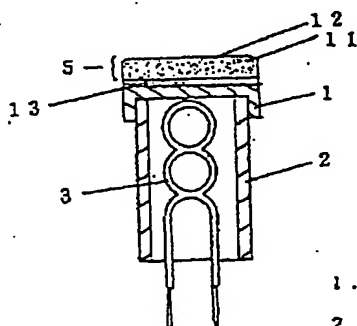
#### 【図面の簡単な説明】

第1図はこの発明の一実施例を示す電子管用陰極の断面図、第2図はこの発明を実施してなる電子管用陰極を装着したブラウン管の寿命試験時間とエミッション電流比を示す特性図、第3図は従来の電子管用陰極の構造を示す断面図である。

図において、(1)は基体、(5)は電子放射物質層、(13)は金属層である。

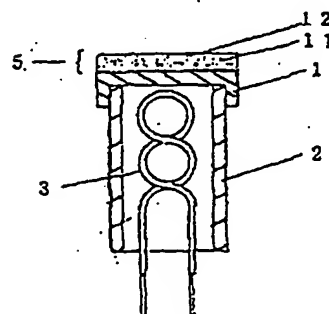
なお、各図中同一符号は同一または相当部分を示す。

【第1図】



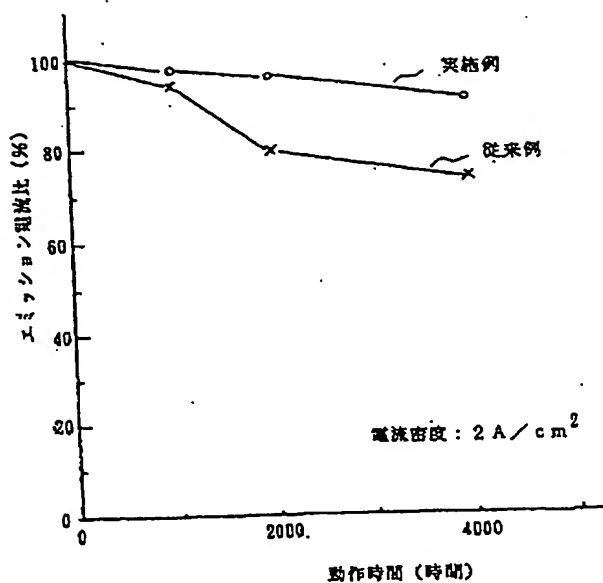
- 1. 基体
- 2. スリーブ
- 3. ヒータ
- 5. 電子放射物質層
- 13. 金属層

【第3図】



- 1. 基体
- 2. スリーブ
- 3. ヒータ
- 5. 電子放射物質層

【第2図】



## フロントページの続き

(72)発明者 福山 敬二  
神奈川県鎌倉市大船2丁目14番40号 三菱電機株式会社生活システム研究所内

(72)発明者 大平 卓也  
神奈川県鎌倉市大船2丁目14番40号 三菱電機株式会社生活システム研究所内

(72)発明者 渡部 勁二  
神奈川県鎌倉市大船2丁目14番40号 三菱電機株式会社生活システム研究所内

(72)発明者 中西 寿夫  
京都府長岡京市馬場園所1番地 三菱電機株式会社京都製作所内

(72)発明者 佐野 金治郎  
京都府長岡京市馬場園所1番地 三菱電機株式会社京都製作所内

(72)発明者 鎌田 豊一  
京都府長岡京市馬場園所1番地 三菱電機株式会社京都製作所内

(72)発明者 新庄 孝  
京都府長岡京市馬場園所1番地 三菱電機株式会社京都製作所内

(56)参考文献 特開 昭62-22347 (JP, A)  
特開 昭62-195826 (JP, A)  
特開 昭59-217925 (JP, A)  
特開 昭62-193031 (JP, A)  
実開 昭52-144653 (JP, U)